

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(2)

特許2762881

3

や電極基体の占有体積を増加させ電池のエネルギー密度を低下させる要因ともなる。

【0005】ペースト粘度を向上させるために結着剤を増加させると電極の内部抵抗が増加するので好ましくない。また、ペーストに増粘剤を添加する方法が考えられるが、増粘剤が電池系内に持ち込まれた場合、性能に複雑な影響を与えるので好ましくない。また、電池内で不活性な無機材料や有機材料を添加して厚塗りを可能にする方法は、電池エネルギー密度を低下させるので好ましくない。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、リチウムを吸蔵・放出する黒鉛粉末にメソフェーズ小球体炭素粉末を混合したものを結着剤と混合して電極基体に塗布してなる負極板を備えたことを特徴とする非水電解質リチウム電池を用いることにより前記課題を解決するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、黒鉛粉末にメソフェーズ小球体炭素粉末を混合したものを結着剤と混合して電極基体に塗布してなる負極板を備えたことを特徴とする非水電解質リチウム電池を用いることにより前記課題を解決するものである。

【0008】

【作用】黒鉛粉末は一般に表面エネルギーが小さくしかも粒子同志がお互いによく滑るので、これに結着剤を混合してなるペーストは非常に粘度が低い。本発明に用いるメソフェーズ小球体炭素粉末は、ピッチ系の炭素材料を熱分解して得られるもので、等方性のものと異方性のものがある。また、粒径は数 μm から50 μm 程度であり、黒鉛化度の低いものから高いものまで種々の種類がある。いずれにしてもその表面は複雑な形状を有し独特の自己粘着性を有するので上記ペーストに添加すると粒子同志の粘着度が向上しペースト粘度が向上する。この結果、黒鉛粉末を主として用いたペースト負極板の厚塗りが可能となるものである。

【0009】また、上記メソフェーズ小球体炭素粉末は、リチウムの吸蔵放出量が大さい（特に黒鉛化度の高いものが約270から300mAh/gと大さい）ので、これを添加したことによって電極のエネルギー密度が低下することは無い。むしろ形状の異なる粒子が混在することで加圧プレスによる電極多孔度の低下を抑制し、電極充填密度を向上できるので電池のエネルギー密度を向上させることができる。

【0010】

【実施例】以下に、好適な実施例を用いて本発明を説明する。

【0011】本発明の電池に用いる負極板を下記のように試作した。65重量部のロンザ製黒鉛粉末KS25（d002面間距離0.3355nm）、18重量部の川崎製鉄製

4

メソフェーズ小球体炭素粉末KMF（平均粒径14.8 μm 、焼成密度1.702g/cm³）に12wt%のポリフッ化ビニリデン溶液（溶媒はN-メチルピロリドン）をポリフッ化ビニリデンが10重量部になるように加えて攪拌し、さらにN-メチルピロリドンを粘度調節のために7重量部ほど添加したものをよく攪拌して負極ペーストとした。この負極ペーストをニッケルメッキを施した鉄製穿孔板（厚さ60 μm ）に塗布したのち、80℃で2時間乾燥しロールプレス後打ち抜いて、長さ57mm、幅15mm、厚さ600 μm の負極板を試作した。

10

【0012】正極板を下記のように試作した。90重量部のLiCoO₂、3重量部のケッチェンブラックに10wt%のTFE溶液をテフロンが7重量部となるように加えてよく混合した後、120℃で3時間乾燥し、粉碎して正極板剤を試作した。この正極板剤をSUS304からなるステンレス穿孔板（厚さ60 μm ）の両面に加圧密着させた後打ち抜いて、長さ57mm、幅14mm、厚さ400 μm の正極板を試作した。

20

【0013】上記正極板4枚をポリエチレン製の微孔隙セパレーター（三菱化成製BX-4）に包み込み、上記負極板5枚と交互に積層した後、SUS304製電池ケースに挿入して電解液（1モルLiPF₆/EC+DEC）を注液して封じし、長さが65mm幅16.4mm厚さ5.6mmの角形電池を試作した。この電池を本発明の非水電解質リチウム電池（A）とする。

30

【0014】比較のための電池（ア）を下記のように試作した。メソフェーズ小球体炭素粉末を用いずに黒鉛粉末を83重量部とした以外は電池（A）と同様の負極ペーストを試作した。このペーストを用いて負極板を試作した場合、仕上がりの厚さは300 μm が限度でありこれより厚塗りすることは困難であった。このため電池（ア）は、厚さ200 μm の正極板を8枚、上記負極板を9枚用いて試作した。いずれにしても電池内に占有するセパレーターや穿孔板の体積が増加するので電池容量は低下した。

【0015】比較のための電池（イ）を下記のように試作した。メソフェーズ小球体炭素粉末の代わりに平均径13 μm 平均長さ130 μm の炭素繊維（DYNACARB S-244）を添加した以外は電池（A）と同様の負極板を試作した。この場合、電極の厚塗りは問題なくできた。また、上記炭素繊維は、それ自身がリチウムを吸蔵放出するので放電容量の低下はほとんどなかった。しかし、炭素繊維は非常に弾性、剛性が強いので塗布の時に電極より飛び出した場合に、後のロールプレスによっても電極内に埋め込むことができず、このため電池がショートする場面があった。

【0016】表1に上記（A）、（ア）および（イ）の電池の平均放電容量（試験電池数100セル）、ショート率を示す。

50

【0017】

(3)

特許2762881

5

6

【表1】

| | N=100 平均放電容量 (mAh) | N=100 ショート発生率 (%) |
|--------|-----------------------|----------------------|
| 電池 (A) | 317 | 1 |
| 電池 (ア) | 284 | 1 |
| 電池 (イ) | 300 | 9 |

表1から明らかなように本発明の電池は、放電容量が大きく、ショートの確率も低い。なお、電池容量は、温度25℃で60mAで4.1Vまで充電し、60mAで2.7Vまで放電したときの容量である。

【0018】メソフェーズ小球体炭素粉末は、天然黒鉛や人造黒鉛に比較して約10倍ほど高価であるので、その添加量は必要なペースト粘度が得られる最小の値にとどめる方がよい。必要なペースト粘度は、塗布しようと

する電極の厚みによって異なる。厚い電極が必要な場合には、より粘性の高いペーストが必要である。通常、メソフェーズ小球体炭素粉末の添加量は、0.5wt%から60wt%である。

【0019】

【発明の効果】上述のごとく、本発明の非水電解質リチウム電池は、エネルギー密度が高く、信頼性の点でも優れている。

20

Delphion

RESEARCH

INTEGRATED IAM

SERVICES

INSIDE DELPHION

[Home](#) | [Products](#) | [About](#) | [Contact](#)

 Search: [Quick/Advanced](#) [Boolean](#) [Advanced](#)

The Delphion Integrated View

Buy Now: PDF | [More choices...](#)Tools: Add to Work File: [Create new Work File](#) View: [INPADOC](#) | Jump to: [Top](#) Go to: [Derwent...](#) [Email this to a friend](#)

Title: **JP10188959A2: NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY**

Country: JP Japan
 Kind: A

Inventor: ISHII YOSHITO;
 NISHIDA TATSUYA;
 FUJITA ATSUSHI;
 YAMADA KAZUO;

Assignee: HITACHI CHEM CO LTD
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Published / Filed: July 21, 1998 / Oct. 27, 1997

Application Number: JP1997000311509

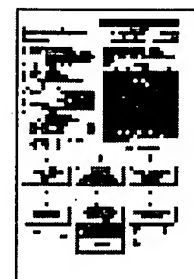
IPC Code: [H01M 4/02](#); [H01M 4/04](#); [H01M 4/58](#); [H01M 10/40](#);

Priority Number: Oct. 30, 1996 JP1996000288109

Abstract: **Problem to be solved:** To provide a negative electrode appropriate for lithium secondary battery having a high capacity by specifying a range of density of the mixture of graphite grains and binder, which forms a negative electrode, after pressurization and integration.
Solution: A negative electrode is formed by integrally forming the mixture of graphite grains and organic binder and a collector. Density of the mixture after integration is set at 1.5-1.9kg/cm². Energy density per unit volume of a battery can be raised by raising density of the mixture, which forms the negative electrode. As a graphite grain, plural grains are collected or bonded so that an orientation surfaces thereof are not formed in parallel with each other. With this structure, since graphite grains are hard to be oriented on the collector, and since the graphite of a negative electrode becomes hard to store and release lithium, the quick charge and discharge characteristic and the cycle characteristic are improved. Graphite grains having aspect ratio at 5 or less is hard to be oriented on the collector, and gives the similar effect with the described graphite.
 COPYRIGHT: (C)1998,JPO

Designated Country: CA CN EP KR US CH DE FR GB LI
 Family: [Show 16 known family members](#)

Other Abstract Info: CHEMABS 128(16)194702K


[View Image](#)

1 page

[Nominate](#)

[this for the Gallery...](#)

© 1997-2002 Delphion, Inc.

[Research Subscriptions](#) | [Privacy Policy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#)



(19)

(11) Publication number: **10188959 A**

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(21) Application number: **09311509**(51) Intl. Cl.: **H01M 4/02 H01M 4/04 H01M 4/58 H01M 10/40**(22) Application date: **27.10.97**(30) Priority: **30.10.96 JP 08288109**(43) Date of application
publication: **21.07.98**(84) Designated contracting
states:(71) Applicant: **HITACHI CHEM CO LTD**(72) Inventor: **ISHII YOSHITO
NISHIDA TATSUYA
FUJITA ATSUSHI
YAMADA KAZUO**

(74) Representative:

**(54) NEGATIVE ELECTRODE
FOR LITHIUM SECONDARY
BATTERY AND
MANUFACTURE THEREOF,
AND LITHIUM SECONDARY
BATTERY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative electrode appropriate for lithium secondary battery having a high capacity by specifying a range of density of the mixture of graphite grains and binder, which forms a negative electrode, after pressurization and integration.

SOLUTION: A negative electrode is formed by integrally forming the mixture of graphite grains and organic binder and a collector. Density of the mixture after integration is set at 1.5-1.9kg/cm². Energy density per unit volume of a battery can be raised by raising density of the mixture, which forms the negative electrode. As a graphite grain, plural grains are collected or bonded so that an orientation surfaces thereof are not

formed in parallel with each other.

With this structure, since graphite grains are hard to be oriented on the collector, and since the graphite of a negative electrode becomes hard to store and release lithium, the quick charge and discharge characteristic and the cycle characteristic are improved. Graphite grains having aspect ratio at 5 or less is hard to be oriented on the collector, and gives the similar effect with the described graphite.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO